Chemische Untersuchung

der

Copalche-Rinde

und der Rinde von

Drimys chilensis.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. A. Strecker,
ordentlichem Professor der Chemie in Tübingen.

Vorgelegt von

FRIEDERICH MAUCH jun.
aus Göppingen.

Göppingen,
Schnellpressendruck der P. J. Buck'schen Buchdruckerei.
1868.

Chemische Untersuchung

der

Copalche-Rinde

und der Rinde von

Drimys chilensis.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr A. Strecker,
ordentlichem Professor der Chemie in Tübingen.

Vorgelegt von

FRIEDERICH MAUCH jun.
aus Göppingen.

Göppingen,
Schnellpressendruck der P. J. Buck'schen Buchdruckerei.
1868.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0064

Chemische Untersuchung

der

Copalche-Rinde.

Vorwort.

Die verschiedenartigen und unvollkommenen Angaben über die Bestandtheile dieser Rinde, welche von dem zu den Euphorbiaceen gehörenden Croton Pseudo-China stammt, und besonders die noch fragliche Natur eines von Howard darin gefundenen Alkaloids veranlassten mich zu einer neuen und möglichst genauen chemischen Untersuchung dieser Drogue. Der Vollständigkeit wegen und zur bessern Vergleichung mit meiner Arbeit, erlaube ich mir, die Resultate der bisherigen Analysen vorauszuschicken

Mercadieu*) fand:

sehr bittere, zusammenziehende Materie,
kastanienbraune zusammenziehende Materie,
grüne fettige Substanz,
azotisirte Materie,
Stärkmehl und Faser,
phosphorsauren und schwefelsauren Kalk,
salzsaures und schwefelsaures Kali.

Brandes**) untersuchte die Rinde ein Jahr später und gibt als Bestandtheile an:

---

*) Journal de chimie medicale 1825. 1. 236.

**) Archiv des Apothekervereins 1826. 19, 100.

bittere gelbe Materie vermischt mit saurem äpfelsaurem Kali, Kalk und Bittererde,
Grünharz und Halbharz,
Weichharz von aromatischem scharfem Geschmack,
äpfelsauren Kalk,
Wachs mit äpfelsaurem Kalk,
azotisirte leimartige Substanz,
ähnliche Substanz mit einem grossen Gehalt von salzsaurem Kali, äpfelsaurem, schwefelsaurem und etwas phosphorsaurem Kalk,
Talg mit Grünharz, sauerkleesaurem Kalk,
phosphorsauren Kalk,
geronnenes Eiweiss,
lösliches Eiweiss,
Extraktivstoff und Faserstoff,
Kieselerde und Eisenoxyd.

John Howard*) hebt als interessantesten Theil seiner chemischen Untersuchung das Vorhandensein eines bittern krystallinischen Alkaloides „Copalchin" genannt, hervor, daselbe löse sich leicht in Aether, krystallisire deutlich, werde aus seinen Lösungen in Säuren durch Alkalien weiss gefällt und zeige gegen Chlor und Ammoniak daselbe Verhalten, wie das Chinin; löse sich nemlich in Chlorwasser farblos und diese Lösung färbe sich beim Uebersättigen mit Ammoniak grasgrün. Demgemäss wäre man fast versucht das Copalchin für identisch mit dem Chinin zu betrachten und den Speciesnamen der Stammpflanze damit in gewissen Causal-Nexus zu bringen.

Die Feststellung eines so entschiedenen Alkaloids, sei es nun Chinin oder ein anderes eigenthümliches,

*) Pharmaceutical Journal and Transactions 1855. Vol. XIV. Nro. VII.

wäre für die Familie der Euphorbiaceen neu und daher von doppeltem Interesse, wesshalb ich besonders hierauf im Laufe der Untersuchung meine Aufmerksamkeit lenkte.

In dem ersten Bezug von Cortex Copalchi erkannte ich leicht eine Beimischung anderer Rinden und zwar Bruchstücke von China Tecamez und grössere Stücke von China nova surinamensis, welch leztere durch das aschgraue und etwas röthlich gelbe, gefleckte Periderma entfernte Aehnlichkeit mit der Copalche-Rinde zeigte.

Um mich nun davon zu überzeugen, ob diese Beimischung nicht etwa eine zufällige des Absenders sei, bezog ich noch von vier verschiedenen, bedeutenden Handelsfirmen Copalche-Rinde.

Die Qualität sämmtlicher Rinden war ziemlich gleich und unterschied sich nur hauptsächlich in der Grösse der einzelnen Stücke. Ich glaube somit, annehmen zu dürfen, dass ich in diesen fünf Fällen stets ein und dieselbe Handelssorte vor mir hatte. Damit durfte ich mich jedoch noch nicht beruhigen, musste vielmehr die verschiedenen Sendungen einer genauen Musterung und Sortirung unterwerfen, wobei denn auch nicht weniger als 20% fremde Beimengungen, hauptsächlich aus China Tecamez und China nova surinamensis bestehend, erhalten wurden.

Der Rest, als die gewünschte reine Waare betrachtet, wurde in Arbeit genommen, und gebe ich nun zunächst eine kurze

Beschreibung der Copalche-Rinde.

Die Copalche-Rinde gelangte zuerst etwa 1817 vom südlichen Mexiko aus zu uns.

Humboldt hielt Croton suberosum für die Stammpflanze. Die Rinde ist jedoch sehr dünn und

zeigt wenig korkartiges, wesshalb die Bezeichnung Schlechtendal's, als von Croton Pseudo-China stammend, wohl die richtigere ist und jetzt allgemein angenommen wird.

Die Rinde kommt in etwa 4" langen federkieldicken um ihre Axe gerollten, wie auch in 1'—$^5/_4$' langen, bis 1" breiten, umgebogenen, meistens geschlossenen Stücken vor, je nachdem sie von ältern oder jüngern Zweigen stammt. Die Oberfläche bildet eine aschgraue, weisslich oder zuweilen gelblich gefleckte Korkschichte, welche jedoch leicht abspringt und häufig fehlt. Die ziemlich tiefen Längsfurchen, sowie die zahlreichen, kurzen eigenthümlichen Querrunzeln sind sehr charakteristisch für die Rinde. Der Bast ist faserig, rothbraun, auf der innern Seite schmuzig braunroth, mit eigenthümlichen schwärzlichen Punkten gefleckt, welche oft sparsam zerstreut, zuweilen sehr dicht beisammen stehen und der Rinde ein eigenthümliches Aussehen verleihen.

Geruch und Geschmack ähneln der Cascarille, ersterer ist jedoch schwächer und letzterer bitterer. Der Bruch erscheint schwach, faserig, feinkörnig, ohne Glanz.

Chemische Untersuchung.

Zur Ermittlung der chemischen Bestandtheile unterwarf ich die gepulverte Rinde einer succesiven Behandlung mit Aether, Alkohol, Wasser, warmem Wasser, verdünnter Säure und ganz schwacher Kalilauge. Den ganzen Gang der Analyse machte ich zuerst mit 100 gramm und dann, da ich von den einzelnen Stoffen zu wenig für eine eingehende Prüfung derselben erhielt, mit 500 gramm durch. Das Resultat berechnete ich auf 100 Theile.

I. Bestimmung des Wassergehalts.

2 gramm feingepulverte lufttrockene Rinde wurden ¾ Stunden in einem Luftbade einer Temperatur von 115 bis 120° Cels. ausgesezt und ergaben durch zwei Versuche 10, 5% Wassergehalt.

II. Behandlung mit Aether.

Die gröblich gepulverte Rinde wurde 8 Tage mit starkem Aether bei einer Temperatur von etwa † 20° digerirt, die Masse sodann in den Verdrängungsapparat gebracht und mit Aether vollständig erschöpft.

Die vereinigten ätherischen Auszüge waren von strohgelber Farbe, reagirten neutral und schmeckten aromatisch bitter. Der grösste Theil des Aethers wurde durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserbade in einer geräumigen Tubulat-Retorte vermittelst eines Göbel'schen Kühlers wieder gewonnen, der Rückstand sorgfältig in ein tarirtes Becherglas gegossen, an einem temperirten Ort der freiwilligen Verdunstung überlassen und zuletzt durch gelindes Erwärmen die letzte Spur Aethers verjagt. Es hinterblieben 4,18% einer harzigen Masse von bitterem Geschmack und aromatischem Geruch. Die harzige Masse wurde wiederholt mit warmen destillirtem Wasser digerirt, erkalten gelassen und filtrirt.

A. Das Filtrat.

Die wässrige Lösung war anfangs von suspendirtem ätherischem Oel trübe und konnte erst nach längerem Stehen klar filtrirt werden; sie war schwach gelblich gefärbt, reagirte kaum merklich sauer und schmeckte stark bitter.

Zu Reagentien verhielt sich das Filtrat wie folgt.

Ammoniakliquor etwas dunklere Färbung ohne die geringste Trübung

Kohlensaures Ammoniak keine Reaction.
Kalilauge gelbliche Färbung ohne Trübung
Kohlensaures Kali keine Erscheinung
Baryt- und Kalk-Wasser nicht die geringste Trübung
Eisenchlorid keine Veränderung
Bleizucker kaum merkliche Trübung
Tannin stärkere Trübung

Die Flüssigkeit wurde ziemlich weit eingeengt und kalt gestellt, wobei sich nichts Krystallinisches abschied.

Bei weiterem Verdunsten im Wasserbade schied sich eine harzige bittere Masse ab, welche sich nicht mehr vollständig im Wasser löste. Diese harzartige Masse nahm ich in Weingeist auf, digerirte mit reiner Thierkohle und erhielt nach der Filtration durch langsames Verdunsten eine gelbliche amorphe Substanz, welche sich in Wasser und Aether nur schwer, in Weingeist leicht löste.

Zur Prüfung auf Stickstoff glühte ich eine Portion mit Natrium, laugte aus, fügte zu dem Filtrat Eisensalz und einige Tropfen Salzsäure, wodurch aber kein blauer Niederschlag entstund.

Conc. Schwefelsäure löste die Substanz mit dunkelrother Farbe.

Von weiter angewandten Reagentien brachte nur Tannin in wässriger und weingeistiger Lösung einen gelblich-weissen Niederschlag hervor.

Die Substanz wäre nun nach ihrem Verhalten in die Reihe der amorphen Bitterstoffe zu stellen.

B. Harziger Rückstand.

Nach vollständigem Auswaschen und Trocknen in gelinder Wärme hinterblieben 4,15 gramm eines gelblichbraunen Harzes von aromatischem Geruch und ziemlich

harter Consistenz. Durch Digestion mit 90% Weingeist und Erkaltenlassen, wobei sich eine graue flockige Masse abschied, wurden 3,84 gramm Harz gelöst und hinterblieb eine dunkle schmierige Masse, welche aus Wachs und Fett bestand. Das Harz löste sich in Kalilauge und wurde von Salzsäure wieder gefällt.

Ammoniakliquor löst es nur wenig auf.

III. Behandlung mit 90% Weingeist.

Die mit Aether extrahirte Rinde schmeckte noch stark bitter, sie wurde durch Ausbreiten an der Luft von dem anhängenden Aether befreit, mit Weingeist digerirt und im Verdrängungsapparate mit Weingeist ausgewaschen. Der rothbraune Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Weingeistes 4,7 gramm braunen harzigen Rückstand.

A. Der Rückstand.

Nach wiederholtem Digeriren des Rückstands mit warmem destillirtem Wasser hinterblieben 3,27 gramm braunes Harz, welches sich vollkommen in 70% Weingeist löste und durch Trocknen spröde wurde.

Von Kalilauge und Ammoniakliquor wurde das Harz aufgenommen und durch Salzsäure wieder flockig gefällt.

B. Das Filtrat.

Die Waschwasser des harzigen Rückstandes waren kaum gefärbt, reagirten schwach sauer und schieden nach der Concentration keine crystallinische Substanz ab.

Zu Reagentien zeigte sich folgendes Verhalten:

Reines und kohlensaures Kali und Ammoniak brachten keine Veränderung hervor

Eisensalze bewirkten keine Farbveränderung

Kalk- und Baryt-Wasser erzeugten schwache Trübung und nach längerem Stehen einen geringen Niederschlag.

Bleizuckerlösung brachte einen schmutzig grauen Niederschlag hervor

Tanninlösung eine starke Trübung.

1) Zur Ermittlung der Säuren fällte ich mit Bleizucker aus und untersuchte den ausgewaschenen Niederschlag wie folgt:

a) In kochendem Wasser löste sich ein kleiner Theil des Bleiniederschlags, welcher nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff weder sauer reagirte, noch mit Kalkwasser eine Reaction zeigte. Es wurde dem Niederschlag durch Kochen mit Wasser mithin keine Säure (resp. Bleisalz), vielmehr nur anhängender Bitterstoff und Farbstoff entzogen.

b) Der in Wasser unlösliche Bleiniederschlag wurde mit Essigsäure digerirt und etwa zu $^1/_3$tel von derselben aufgenommen.

aa) Die Lösung in Essigsäure war braun und schied nach der Neutralisation mit Ammoniak den Niederschlag wieder ab, welcher dann in Weingeist suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff erhaltene weingeistige Lösung hinterliess einen braunen Rückstand von schwach saurer Reaction, welcher sich in kochendem Wasser löste.

Eisensalze brachten keine Veränderung hervor.

Kalkwasser erzeugte einen schwachen Niederschlag.

Barytsalze liessen Schwefelsäure erkennen.

bb) Der in Essigsäure unlösliche Theil des Bleiniederschlags zeigte nach dem Kochen mit kohlensaurem Natron, Uebersättigen der filtrirten Lösung mit Essigsäure, durch sein Verhalten zu Kalkwasser Oxalsäure,

mit Barytsalz, Schwefelsäure und mit molybdänsaurem Ammoniak Phosphorsäure an.

2) Die vom Bleiniederschlag (1) abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak bis zur noch schwach sauren Reaction versetzt nur einen geringen hellgrauen Niederschlag, welcher sich frei von Schwefelsäure und von Phosphorsäure erwies und hauptsächlich Eisenoxyd erkennen liess.

3) Auf Zusatz von Bleiessig zu dem bei (2) erhaltenen Filtrat erfolgte kein weiterer Niederschlag. Ich fällte nun das überschüssig zugesetzte Blei mit kohlensaurem Ammoniak aus, liess einige Zeit stehen und verdunstete das Filtrat zur Syrupconsistenz. Dieser Syrup schmeckte stark bitter und schied nach mehrtägigem Stehen in der Kälte einen flockigen Satz ab, welchen ich für eine Abscheidung des Bitterstoffs hielt. Zur genauen Untersuchung sammelte ich diese Ausscheidung auf einem Filter und äscherte nach vollständigem Auswaschen ein. Die Asche löste sich nur wenig mit neutraler Reaction in Wasser und zu einem weitern Theil in verdünnter Salzzäure.

Die wässerige Lösung liess Schwefelsäure und Kalk erkennen.

Die salzsaure Lösung zeigte Phosphorsäure. Der Rückstand erwies sich vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz als Kieselsäure.

Die Ausscheidung war also nur ein Gemenge von Kieselsäure mit schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalk.

Prüfungen des Syrups mit essigsaurem Zinkoxyd auf Milchsäure und mit Kalk und Weingeist auf Chinasäure ergaben ein negatives Resultat.

Zur Reindarstellung des Bitterstoffs verdünnte ich wieder mit Wasser, filtrirte und fällte mit Tannin.

Der Niederschlag setzte sich nur langsam ab, er

wurde nach öfterem Auswaschen auf dem Filter mit feingepulvertem Bleiweiss innig gemengt und mit Alkohol digerirt. Die alkoholische Lösung versetzte ich, nachdem das gerbsaure Blei abfiltrirt war, mit gereinigter Knochenkohle und filtrirte nach einiger Digestion.

Die jetzt nur noch schwach gefärbte Lösung hinterliess nach vorsichtigem Verdunsten in gelinder Wärme den Bitterstoff als einen gummiharzigen, gelblichen, spröden und hygroscopischen Körper.

In Weingeist und Chloroform löst er sich leicht, in Aether nur zum Theil und in Wasser wenig.

Mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, zeigt er keine Zuckerreaction, ist mithin nicht zu den Glucosiden zu rechnen.

Mit conc. Schwefelsäure wird er roth. Es ist also derselbe Bitterstoff, welcher sich in der ätherischen Lösung in geringerer Menge befand.

Bei dem Vergleich desselben mit den bis jetzt dargestellten Bitterstoffen zeigt sich die grösste Aehnlichkeit mit folgenden:

Cailcedrin aus der Rinde von Swietenia senegalensis,
Carapin aus der Rinde von Carapa guianensis,
Tulucunin aus der Rinde von Carapa Tulucuna
und wäre daher dieser unser Bitterstoff als
Copalchin aus der Rinde von Croton Pseudochina anzureihen.

IV. Behandlung mit kaltem Wasser.

Der kalte wässrige Auszug war von hellbrauner Farbe, reagirte neutral, schmeckte fade und liess sich leicht filtriren. Der Rückstand zeigte mit Jodlösung keine Amylumreaction. Beim Kochen des filtrirten Aus-

zugs schieden sich keine Flocken ab, lösliches Albumin war also nicht zugegen. Von den angewandten Reagentien brachte Kalkwasser eine schwache, Barytwasser eine etwas stärkere Trübung und Bleizucker einen hellbraunen Niederschlag hervor. Neben Farbstoff konnte ich in der Lösung nur Kalk, Schwefelsäure und Salzsäure und in der von allen metallischen Bestandtheilen befreiten Flüssigkeit Kali erkennen.

V. Behandlung mit kochendem Wasser.

Die Abkochung zeigte keine bedeutende Färbung, gab mit Jodlösung keine Reaction, Bleizuckerlösung erzeugte nur schwache Trübung und die übrigen Reagentien verhielten sich indifferent.

VI. Behandlung mit verdünnter Salzsäure.

Die mit kochendem Wasser behandelte Rinde wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt und dadurch ein strohgelber Auszug erhalten. Durch Uebersättigen mit Ammoniak entstand ein weisser Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss von Essigsäure nicht mehr löste und als oxalsaurer Kalk erkannt wurde. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit blieb nach der Uebersättigung mit Ammoniak hell und zeigte sich frei von Phosphorsäure.

VII. Behandlung mit verdünnter Kalilauge.

Durch zweitägige Digestion mit sehr verdünnter Kalilauge wurde eine schwarzbraune Flüssigkeit erhalten, welche auf Zusatz von Salzsäure einen braunen flockigen Niederschlag von Humussäure und Proteinsubstanz absetzte. Der Niederschlag wog nach dem Trocknen bei 100° 3, 5 Gramm.

VIII. Destillation mit Wasserdämpfen.

Zur Gewinnung des ätherischen Oels wurden 7 Pfund gröblich gepulverte Rinde 24 Stunden macerirt und dann im Beindorf'schen Apparate einer Dampfdestillation unterworfen.

Das Destillat zeigte den specifischen Geruch der Rinde, reagirte vollkommen neutral und schied in der Florentiner Flasche nur wenig Oel ab, im Ganzen 5 Gramm.

Der Inhalt der Destilirblase wurde mehrmals mit Weingeist behandelt und gepresst. Die vereinigten und filtrirten Auszüge hinterliessen nach der Abdestillation des Weingeists eine braune harzige Masse und eine dunkle wässerige Lösung.

A. Der harzige Rückstand.

Den harzigen Rückstand behandelte ich, nach vorherigem Waschen mit Wasser, kalt mit ganz verdünnter Salzsäure und löste ihn dann nach gutem Auswaschen in 70% Weingeist.

a) Die salzsaure Lösung, welche nur wenig gefärbt war, wurde eingedampft und kalt gestellt. Da sich nichts Krystallinisches abschied, so prüfte ich mit folgenden Reagentien.

Kalilauge und Ammoniakliquor erzeugten keinen Niederschlag

Kalk- und Baryt-Wasser eine kaum merkliche Trübung,

Quecksilberchlorid und Platinchlorid liessen die Lösung unverändert.

Tannin brachte einen flockigen Niederschlag hervor und liess nach weiterer Behandlung des Niederschlags mit Bleiweiss und Weingeist den schon früher erhaltenen amorphen Bitterstoff erkennen, welcher also der harzigen Masse noch anhieng.

b) Die weingeistige Lösung des harzigen Rückstands hinterliess nach dem Verdunsten 923 Gramm braunes, brüchiges Harz.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte dieses Harzes durch schmelzendes Kali, welche zuerst Hlasiwetz und Barth*) bei verschiedenen Harzen näher studirten, erhitzte ich 1 Theil Harz mit 4 Theilen festem Aetzkali in einer blanken eisernen Schale.

Die Oxydation durch Kali, welche unter Entwicklung von Wasserstoff und zeitweiligem Ausstossen von brenzlich nach Carbolsäure riechenden Dämpfen stattfand, unterhielt ich durch vorsichtiges Erhitzen, bis die zuerst stark schäumende Masse ruhig floss. Die Masse löste ich nun in Wasser, lies erkalten und setzte bis zur entschieden sauren Reaction verdünnte Schwefelsäure zu, wobei sich ein hervortretender Geruch nach flüchtigen Fettsäuren entwickelte und eine geringe Menge einer schwarzen Masse abschied. Die saure filtrirte Lösung wurde eingeengt und so lange mit Aether geschüttelt als sich derselbe noch färbte. Der nach Abdestillation des Aethers bleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst und durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der weisslich graue Bleiniederschlag wurde gut ausgewaschen, unter warmem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die helle vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation vorsichtig verdampft.

Es schieden sich büschelförmige Nadeln aus, welche zu Reagentien folgendes Verhalten zeigten.

Die wässrige Lösung reagirte schwach sauer, mit Alkalien erlitt sie keine Veränderung, Eisenoxydulsalze bewirkten eine violette und Eisenoxydsalze eine sehr intensive, schön dunkel blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von Alkalien dunkelroth ward.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 134. S. 265.

Durch diese Reactionen liessen sich die Krystalle auf's Bestimmteste als Protocatechusäure erkennen.

Die letzte Mutterlauge schied eine krümliche Masse ab, welche nicht eigentlich krystallinisch wurde und mit Eisenchlorid eine violetrothe Färbung zeigte, eine Reaction die dem Phloroglucin eigen ist.

Protocatechusäure ist in neuerer Formel gleich $C_7\ H_6\ O_4$.*)

Phloroglucin ist gleich $C_6\ H_6\ O_3$.

Die beiderseitige Entstehung zeigt sich beispielsweise aus Catechin $C_{19}\ H_{18}\ O_8$ durch Schmelzen mit Kali unter Zersetzung von 2 $H_2\ O$ nach folgender Gleichung:

$$C_{19}\ H_{18}\ O_8 + 2\ H_2\ O = C_7\ H_6\ O_4 + 2\ (C_6\ H_6\ O_3) + 4\ H.$$

Aus Maclurin $C_{13}\ H_{10}\ O_6$ entstehen diese beide Produkte unter Aufnahme von $H_2\ O_3$ nach der Gleichung:

$$C_{13}\ H_{10}\ O_6 + H_2\ O = C_7\ H_6\ O_4 + C_6\ H_6\ O_3$$

Ausser Protocatechusäure und Phloroglucin kennt man hauptsächlich noch zwei Produkte, welche beim Schmelzen verschiedener Harze mit Kali entstehen, und zwar:

Resorcin $= C_6\ H_6\ O_2$ und Paraoxybenzoësäure $= C_7\ H_6\ O_3$.

Da diese vier Stoffe wesentliche Zersetzungsprodukte der Harze sind, so ist wohl zu vermuthen, dass wir durch richtig gewählte Agentien dieselbe im Harze zurückführen können, und wären wir dann im Stande, uns eine Vorstellung über die Entstehungsweise der natürlichen Harze in den Pflanzen zu bilden.

---

*) Bei allen hier vorkommenden Formeln sind die neueren Atomgewichte zu Grunde gelegt H = 1, C = 12, O = 16 etc.

Hlasiwetz*) ist es in neuerer Zeit auch wirklich gelungen durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf ätherische Oele, welche zu obigen Stoffen in chemischer Beziehung stehen, Harze künstlich nachzubilden.

B. Die wässrige Lösung.

Die wässrige Lösung wurde filtrirt und ein Theil davon mit essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag diente zur Bestätigung der im weingeistigen und wässrigen Auszug gefundenen Säuren. Das Filtrat vom Bleiniederschlag enthielt als wesentlichen Bestandtheil den oben näher charakterisirten Bitterstoff.

C. Das ätherische Oel.

Das ätherische Oel war von hellgelber Farbe und aromatischem Geruch. Nach vollständiger Entwässerung durch frisch geschmolzenes Chlorcalcium unterwarf ich es mit Beobachtung der Temperatur einer sorgfältigen Rectification. Bei 168° Cels. fieng es an zu sieden, die Temperatur stieg schnell auf 200° und dann allmählich auf 210°. Die constanteste Temperatur war 205°—210°. Das hiebei erhaltene Destillat zeigte ein spec. Gewicht von 0,923, war kaum gelblich, reagirte schwach sauer und griff Natrium an, war also sauerstoffhaltig. Zur Ermittlung des chemischen Characters, nämlich ob sich das Oel den Aldehyden anschliesse oder in seinem Verhalten mehr den Säuren nähere, prüfte ich es mit doppelt schwefligsaurem Kali und mit alkoholischer Kalilauge. Das zweifach schwefligsaure Alkali bewirkte keine Veränderung.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wurde eine Zersetzung eingeleitet und eine krystallinische

*) Sitzungsbericht der kaiserlichen Akad. der Wissenschaften Bd. 53.

Masse erhalten, welche bei der Destillation mit stark verdünnter Schwefelsäure einen krystallinischen Anflug einer aromatisch riechenden Säure bildete. Das Oel ist hiernach als Gemisch einer organischen Säure mit einem Kohlenwasserstoff zu betrachten. Den Rest des ätherischen Oeles, welcher zur nähern Characterisirung der organischen Säure leider nicht genügte, benützte ich zur Elementaranalyse.

Durch zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali erhielt ich folgendes Resultat.:

Erste Verbrennung:

0,2385 gramm Substanz
gaben 0,639 gramm Kohlensäure
und 0,267 gramm Wasser.

Zweite Verbrennung:

0,276 gramm Substanz
gaben 0,738 gramm Kohlensäure
und 0,3125 gramm Wasser

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung

	I.	II.
Kohlenstoff .	73,01	72,934
Wasserstoff .	12,41	12,579
Sauerstoff .	14,58	14,487
	100,00	100,000

Hieraus lässt sich die Formel berechnen: $C_{12} H_{12} O_2$.

Durch vorstehende Untersuchung wurden also folgende wesentliche organische Bestandtheile der Rinde festgestellt:

In Aether lösliches Harz	4,15	Procent
In Weingeist lösliches Harz	3,27	„
Der Bitterstoff Copalchin	1,52—2,00	„
Aetherisches Oel	0,15	„
Proteinsubstanz und Oxalsäure	3,5	„

Schlussbemerkung.

Das von Howard gefundene Alkaloid ist meiner Ueberzeugung nach nichts anderes als Chinin, durch Beimischung von Chinasorten in der von ihm untersuchten Copalche-Rinde erhalten.

Durch genaue Ausführung einer in allen neuern pharmacognostischen Werken gewünschten wiederholten chemischen Untersuchung der Copalche-Rinde, sowie durch Aufklärung des fraglichen Alkaloidgehalts glaube ich einem wesentlichen Bedürfnisse entsprochen zu haben.

Schliesslich sei noch kurz eine Cortex Copalche, welche in der Umgegend von Culiacan auf der Westküste von Nordmexiko vorkommt und dort mit Erfolg angewandt wird, erwähnt. Sie ist im Jahrbuch 1868 Bd. 29. S. 18 von Professor Dr. Henkel näher beschrieben, stammt von Coutarea latiflora Dec., unterscheidet sich in ihrem äussern und mikroskopischen Bau total von der gewöhnlichen Copalche-Rinde und soll Portlandin enthalten.

Mangel an Material verhinderten mich, eine vergleichende chemische Untersuchung damit anzustellen.

Chemische Untersuchung

der Rinde

von

Drimys chilensis Dec.

Von Gehe und Compagnie in Dresden erhielt ich gelegentlich einer Sendung von Copalche-Rinde, als neue interessante Drogue, einige Rindenstücke von eigenthümlichem Aussehen und sehr scharfem, pfefferartigem Geschmack. Sie war ohne weitere Abstammung als Cupido-Rinde aus Venezuela bezeichnet und konnte mir das Handelshaus auch keine nähere Auskunft ertheilen. Da ich einige Wochen später in der Zeitschrift des östreichischen Apotheker-Vereins, Jahrgang 1868, Nro 2, eine genaue Beschreibung dieser Rinde von Dr. Vogl fand, schaffte ich mir mehrere Pfunde davon an, um sie einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Dr. Vogl vermuthete Drimys granatensis als Mutterpflanze. Die Vergleichung der fraglichen Rindenstücke mit denjenigen, welche voriges Jahr direct von Chili auf die Pariser Weltausstellung kamen und nebst vielen andern interessanten Droguen der pharmacognostischen Sammlung in Tübingen einverleibt wurden, ergab, dass die Cupido-Rinde unzweifelhaft von Drimys chilensis Dec. abstammt.

Beschreibung und mikroskopischer Bau der Rinde.

Die Rinde stellt meist rinnen- oder röhrenförmige Stücke dar, von verschiedener Grösse. Die Aussenseite ist hellbraun-roth, uneben grubig, hie und da mit brau-

nen Querrunzeln und reichlicheren Längsrissen versehen, der Kork ist deutlich hervortretend von schmutzig oder gelblich-weisser Farbe. Die Innenseite ist nelkenbraun, durch dicht stehende, längslaufende grobe Leisten eigenthümlich zerklüftet. Der Bruch ist grobkörnig. Der Querschnitt zeigt ein sehr eigenthümliches Aussehen: er ist hellroth, in der äussern Hälfte durch tangential angeordnete, in der innern Hälfte durch radial gestellte, ungleich grosse, glänzende gelbe Stellen punktirt. Der Geschmack ist sehr anhaltend, scharf pfefferartig und der Geruch schwach aromatisch, beim Reiben oder Stossen widerlich terpentinölartig.

Bei der mikroscopischen Untersuchung erkannte ich in der Rinde folgenden Bau:

Die Korkschichte besteht aus mehreren Reihen gewöhnlicher Korkzellen mit einem dunkelbraunen Inhalt. An den Kork schliesst sich eine schmale Mittelrinde an, welche durch am Querschnitt tangential gestreckte Parenchymzellen gebildet wird. Die Zellen enthalten eine rothbraune Masse, mit kaum zu erkennenden kleinen Stärkekörnern. Oelzellen konnte ich nur einzelne erkennen. An der Gränze der Innenrinde treten zerstreute Gruppen von Steinzellen auf. Diese Gruppen sind sehr ungleich gross und zum grössten Theile schon dem unbewaffneten Auge als die früher angeführten gelben Stellen erkennbar. Die Steinzellen haben eine enge Höhlung und Porenkanäle durchbrechen die geschichteten Wände von der Höhlung aus. Sie führen Luft und die weniger vollständig verdickten Reste eines rothbraunen, in Kalilauge löslichen Inhalts. Zwischen den Steinzellen finden sich einzelne Bündel von Bastzellen, welche ich jedoch nur auf dem Längsschnitt deutlich herausfinden konnte. Der innerste Theil der Rinde besteht aus einem kleinmaschigen Parenchym, welches von dunkeln amylumhaltigen Markstrahlen radial durchschnit-

ten wird. Bastzellen konnte ich im innern Theil der Rinde nicht erkennen.

Der Bau dieser Rinde ist so eigenthümlich und das regelmässige Vorkommen von den ausgedehnten isolirten Steinzellengruppen so bezeichnend, dass sie wohl nicht mit einer andern Rinde verwechselt werden kann.

Von Cortex Melambo und Cortex Winteranus, welche auch von Drimysarten abstammen, unterscheidet sie sich wesentlich.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung führte ich nach dem bei der Untersuchung der Copalche-Rinde erprobten Gange durch und lasse das Resultat auf 100 Theile berechnet folgen:

I. Bestimmung des Wassergehalts.

3 Gramm feingepulverte Rinde wurden $^5/_4$ Stunden einer Temperatur von 115 bis 120° ausgesetzt, und ergaben einen Wassergehalt von 9,7%.

II. Auszug mit Aether.

Der ätherische Auszug war von hellgelber Farbe und sehr brennendem Geschmack. Nach der Verdunstung des Aethers hinterblieb eine harzige Masse, welche mit Wasser zwei Schichten bildete. Das Harz wurde mit warmem destillirtem Wasser gut ausgewaschen.

a) Die Filtrate zeigten vereinigt und concentrirt nur eine schwache Färbung und einen wenig adstringirenden Geschmack. Kalilauge, Ammoniakliquor, Kalk- und Barytwasser und Tannin brachten keinen Niederschlag hervor.

Bleizuckerlösung bewirkte eine Trübung und Eisenchlorid eine grünliche Färbung.

Auf dem Uhrglas hinterblieb eine geringe, bräunliche, firnissartige Masse, welche durch ihr Verhalten zu Eisen-

salzen sich als eisengrünende Gerbsäure zu erkennen gab.

b) Die harzige Masse betrug 5,9 Gramm; in kaltem 90 % Weingeist lösten sich 5,3 Gramm davon auf.

Der Rückstand bildete eine graugrüne, schmierige Masse, welche auf Papier einen Fettfleck erzeugte, mit Weingeist erhitzt nach dem Erkalten Wachs abschied und grünlichen Farbstoff abgab, sich demnach als ein Gemenge von Fett mit Wachs und Chlorophyll herausstellte.

Das Harz kochte ich längere Zeit mit destillirtem Wasser, wobei sich ein Augen und Nase reizendes ätherisches Oel entwickelte. Das Harz blieb nach dem Trocknen im Wasserbade weich, terpentinartig und besass den eigenthümlichen, stark pfefferartigen Geschmack der Rinde in hohem Grade. Die Haut röthete es unter schmerzhaften Empfindungen stark.

In Kalilauge war es nur spurweise und in Ammoniakliquor ganz unlöslich. Auf Platinblech verbrannte es vollständig. Von schmelzendem Aetzkali ward es nicht so leicht angegriffen und bildete nach der schliesslichen Behandlung nur Phloroglucin, keine Protocatechusäure.

III. Weingeistiger Auszug.

Die mit Aether erschöpfte Rinde hatte nur noch einen adstringirenden keinen scharfen Geschmack mehr. Der dunkelrothe weingeistige Auszug hinterliess nach dem Verdunsten 4,93 gramm eines dunkel-braunen, spröden, dem Ratanhia-Extract ähnlichen Körpers von stark adstringirendem Geschmack.

Warmes Wasser entzog demselben unter prachtvoll rother Färbung 1,43 gramm.

A) Der im Wasser unlösliche Theil wurde mit 70% Weingeist aufgenommen und hinterblieb nach dem Verdunsten als braunrothe, blättrige, glänzende Masse.

Dieser Körper war in Wasser, Aether und verdünnten Säuren unlöslich, in Kalilauge und Ammoniakliquor mit braunrother Farbe löslich und durch Säuren wieder flockig ausscheidbar. In der Hitze schmolz er nicht, entzündete sich bald, verbrannte zu einer porösen Kohle und gab schliesslich eine weisse Asche.

1 gramm hinterliess nach vorsichtigem Verbrennen im Platintiegel 0,0045 gramm also 0,45 % Asche.

Die Asche gab an Wasser nichts ab, reagirte neutral, löste sich in verdünnter Salzsäure zum Theil ohne Aufbrausen. Die salzsaure Lösung zeigte mit molybdänsaurem Ammoniak Phosphorsäure und mit oxalsaurem Ammoniak Kalk an. Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil war Kieselsäure.

In seinem Aussehen und sonstigen Verhalten hatte der Körper die grösste Aehnlichkeit mit dem Phlobaphen, einem rothen durch Zersetzung des Gerbestoffs entstandenen Farbstoff mehrerer Rinden (z. B. Betula alba, Pinus sylvestris, Platanus acerifolia, China flava). Das Phlobaphen wurde zuerst von Stähli n und Hofstetter*) als hauptsächlicher, färbender Bestandtheil der Borke obiger Rinden erhalten und erhielt nach den bisherigen Analysen die Formel C_{10} H_8 O_4.

Durch Behandlung mit Salpetersäure erhielt ich Oxalsäure und durch schmelzendes Kali Protocatechusäure.

B. Die wässrige Lösung des geistigen Auszugs.

1) Durch Fällen mit Bleizuckerlösung wurde ein brauner Niederschlag und ein hellgelbes Filtrat erhalten.

a) Der Niederschlag löste sich zum Theil durch Kochen in Wasser. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung schied sich ein röthlicher krystallinischer Satz

*) Annalen der Chem. und Parmac. LI. 63.

ab, welcher nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff auf's Bestimmteste Citronensäure erkennen liess.

b) Der in Wasser unlösliche Theil des Bleiniederschlags wurde von Essigsäure bis auf eine Spur aufgenommen, durch Ammoniak wieder gefällt und mit Schwefelwasserstoff unter Alkohol zersetzt, wobei sich neben der Schwefelblei-Ausscheidung eine schöne rothe Lösung bildete.

Die filtrirte Lösung schied über Nacht hellgelbe, nadelförmige Krystalle ab.

aa) Diese Krystalle wurden gesammelt, mit Wasser wenig abgewaschen und da ich glaubte, es mit einem neuen Körper zu thun zu haben, begierig einer genauen Untersuchung unterworfen. In Wasser zeigten sie sich nicht, in Weingeist nur spurweise löslich und reagirten neutral. Aether löste nur wenig und ebenso verdünnte Kalilauge.

Gegen concentrirte und verdünnte Schwefelsäure zeigten sie sich ganz indifferent.

In einem Glasröhrchen erhitzt schmolz die Substanz und sublimirte mit Hinterlassung einer Spur von Kohle und unter Entwicklung saurer Dämpfe, welche an schwefelige Säure erinnerten, auf Zusatz von Salpeter löste sie sich ohne Schwärzung oder Verpuffung und gab dann in wässriger Lösung mit Barytsalzen Schwefelsäurereaction.

Auf Platinblech verbrannte sie mit bläulicher Flamme und zeigte mit Natrium verpufft, wie auch mit starker Kalilauge gekocht auf Zusatz von Nitroprussidnatrium die prachtvollste Schwefelreaction.

Die Krystalle waren demnach nichts als Schwefel, welcher sich mit dem Schwefelblei abgeschieden hatte, von dem starken Weingeist gelöst und aus dieser Lösung wieder krystallisirt war.

Es ist dies wohl dieselbe Art von Schwefel, welche

Rau*) bei Untersuchung der Sennesblätter aus dem Bleiniederschlag bekam, für das wirksame Princip der Sennesblätter hielt und als Sennin bezeichnete, welchen Irrthum Kubly**) berichtigte.

bb) Die rothe Lösung schied bei langsamer Verdunstung einen rothen Körper ab, welcher sich beim Auswaschen mit Wasser wieder löste, durch Eindämpfen wieder erhalten und auf einer Glasplatte getrocknet wurde.

Er betrug 0, 82 Gramm löste sich getrocknet wenig mehr in Wasser, leicht in Weingeist, Kalilauge und Ammoniakliquor; schmolz nicht, verbrannte zu einer porösen Kohle und hinterliess 0,4 % Asche von phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk mit Spuren von Kieselsäure.

Unverkennbar war seine Aehnlichkeit mit dem Chinovaroth und hatte er sich wohl ebenfalls durch Oxydation der eisengrünenden Gerbsäure erzeugt.

c) Der in Essigsäure unlösliche Theil des Bleiniederschlags bestand meist aus oxalsaurem, dann aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd.

2) Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mit Ammoniak gefällt. Der schmutzig gelbe Niederschlag zeigte nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eisengrünende Gerbsäure.

Die Gerbsäurelösung wurde zur Prüfung auf Reinheit mit aufgeweichter Hausenblase so lange kalt behandelt, bis die Flüssigkeit keine Reaction auf Gerbsäure mehr zeigte. Die so von Gerbsäure befreite Flüssigkeit verflüchtigte sich auf Platin ohne Schwärzung und zeigte mit Kalkwasser keine Reaction, was die Reinheit des gerbsauren Niederschlags beweist.

Den unzersetzten Theil des Bleiniederschlags benützte ich zur Bleibestimmung und zur Elementaranalyse.

*) Wittsteins Vierteljahrschrift Bd. XVI. Heft I. 1867.
**) Wittsteins Vierteljahrschrift Bd. XVII. Heft I. 1868.

Der feingeriebene Niederschlag wurde bei 115° vollständig getrocknet, in einem Porzellantiegel vorsichtig eingeäschert, bis nur ein Gemenge von Bleioxyd und metallischem Blei zurückblieb, also jede Spur von organischer Substanz und Kohle verbrannt war, dann zur Oxydation des reducirten Bleis mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, vorsichtig eingetrocknet und wieder geglüht.

Wasser- und Bleibestimmung.

0,500 gramm lufttrockene Substanz erlitten bei längerem Erwärmen auf 115° C. einen Verlust von 0,029 gramm; es bleiben also noch 0,471 gramm wasserfreie Substanz. Diese gaben durch Einäschern etc. 0,235 gramm Bleioxyd, enthielten mithin 0,236 gramm organische Substanz, oder in Procenten ausgedrückt

Hygroscopische Wasser	=	5,8 Procent
Organische Substanz	=	47,2 „
Bleioxyd	=	47,0 „
		100,0 Procent.

Elementaranalyse.

Zu der Elementaranalyse wurden genau 0,5 gramm des gerbsauren Bleiniederschlags in obiger Weise getrocknet und dann mit Kupferoxyd verbrannt.

Die in den abgewogenen 0,5 gramm enthaltene 0,236 gramm organische Substanz ergab im Mittel von zwei Verbrennungen

0,436 gramm Kohlensäure und
0,106 gramm Wasser, woraus

sich folgende procentische Zusammensetzung ergiebt:

		Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	=	50,42	51,22
Wasserstoff	=	5, 0	4,87
Sauerstoff	=	44,58	49,91
		100,00	100,00

welche sich der Formel $C_{28}\ H_{32}\ O_{18}$ nähert.

3) Das Filtrat von dem mit Ammoniak erhaltenen Bleiniederschlag wurde zur Entfernung des überschüssigen Bleis mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und zum dünnen Syrup verdunstet, welcher nach mehrtägigem Stehen in der Kälte nur einen amorphen Satz absetzte, welcher keine weitere Reactionen erkennen liess und auf dem Platinblech fast vollständig verbrannte.

Untersuchungen auf Milchsäure und Chinasäure gaben kein Resultat. Tannin erzeugte keinen Niederschlag, Aether nahm nichts davon auf, nur Weingeist färbte sich wenig und hinterliess eine gelbbraune amorphe Masse, welche keine wesentliche Reactionen zeigte und wegen der geringen Menge und Geschmacklosigkeit keine weitere Untersuchung lohnte.

IV. Behandlung mit kaltem Wasser.

Die schwach gefärbte Lösung reagirte kaum merklich sauer, schmeckte ein wenig adstringirend und trübte sich beim Kochen nicht. Die weitere Untersuchung liess noch einen geringen Gehalt von eisengrünender Gerbsäure nachweisen. In der concentrirten Lösung schied sich nichts ab.

Die mit Wasser ausgezogene Rinde zeigte mit Jodlösung eine schwache Amylumreaction.

V. Behandlung mit kochendem Wasser.

Die kaum gefärbte Abkochung zeigte mit Jodlösung violette Färbung, schmeckte fade und gab mit Bleizuckerlösung keinen Niederschlag.

VI. Auszug mit verdünnter Salzsäure.

Durch die Behandlung mit angesäuertem Wasser wurden oxalsaurer und phosphorsaurer Kalk in Lösung gebracht.

VII. Auszug mit verdünnter Kalilauge.

Durch Behandeln mit stark verdünnter Kalilauge und Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure wurde ein schwarzbrauner Niederschlag erhalten, welcher nach dem Trocknen bei 100° C. 6, 2 gramm wog und aus einem Gemisch von Humussäure mit Proteinsubstanz bestand.

VIII. Destillation mit Wasserdämpfen.

Aus 5 Pfund gepulverter Rinde wurden in üblicher Weise 10, 5 gramm ätherisches Oel erhalten. Dasselbe war von hellgelber Farbe, roch stark nach Terpentinöl, zeigte ein spec. Gewicht von 0, 914 und griff Natrium kaum an.

Die Rectification des Oels nahm ich unter Beobachtung der Temperatur vor.

Bei 108° C. fieng es zu kochen an, der Thermometer stieg rasch auf 158° und hielt sich bei 162° bis etwa ¾ des Oels übergegangen waren, dann stieg die Temperatur rasch auf 195 bis 200° und gieng dabei der Rest fast vollständig über.

Das Destillat von 158 bis 162° war wasserhell, wirkte gar nicht auf Natrium ein. Das bei 195 bis 200° destillirte Oel war etwas gelblich und wirkte nur sehr schwach auf Natrium ein.

Die Elementaranalyse des bei 162° destillirten Oels ergab folgendes Resultat:

0, 196 gramm Substanz gaben

Kohlensäure = 0,6325

Wasser = 0,207

	Gefunden.	Berechnet.
entspricht Kohlenstoff =	88,01	88,23
Wasserstoff =	11,74	11,77
	99,75	100

Es ist also ein reiner Kohlenwasserstoff nach der Formel des Terpentinöls C_{10} H_{16}.

Die Analyse des zuletzt übergegangenen Oels fiel zweimal sehr unbefriedigend aus. Der Sauerstoffgehalt war so gering, dass er mehr ein zufälliger durch Zersetzung des Destillationsrückstands zu sein scheint.

Das Material reichte mir leider zu weiteren Versuchen nicht aus.

Der Inhalt der Destillirblase wurde mit Weingeist ausgezogen und wiederholt gepresst. Die vereinigten und filtrirten Auszüge hinterliessen eine braunröthliche Masse, welche durch Auswaschen mit Wasser, welches einen Theil davon aufnahm, und Lösen in Weingeist, weiter gereinigt wurde.

Die wässrige Lösung enthielt hauptsächlich eisengrünenden Gerbstoff und liess keinen für die Untersuchung neuen Körper erkennen. Die weingeistige Lösung hinterliess 75 gramm eines geschmacklosen phlobaphenartigen Körpers. Durch Schmelzen mit Kali etc. erhielt ich daraus reichlich Protocatechusäure.

Durch vorstehende Untersuchung wurden folgende wesentliche organische Bestandtheile der Cupido-Rinde festgestellt:

Scharfes Weichharz	5, 3	Procent,
Aetherisches Oel	0,42	„
Eisengrünende Gerbsäure	0,61	„
Phlobaphen	4,32	„
Proteinsubstanz	6,2	„

Citronensäure, Oxalsäure und Amylum.

Vorstehende Arbeit führte ich in meinem Privatlaboratorium aus und vollendete die Untersuchungen im chemischen Laboratorium zu Tübingen. Für die mir hiebei von Herrn Professor Dr. A. Strecker gütig ertheilten Rathschläge fühle ich mich gedrungen, demselben meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Fr. Mauch.